

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338665
(P2002-338665A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 61/10		C 0 8 G 61/10	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 4 J 0 3 2
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A 5 F 0 4 1
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2002-27908 (P2002-27908)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成14年2月5日 (2002. 2. 5)	(72) 発明者	野口 公信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-28001 (P2001-28001)	(72) 発明者	津幡 義昭 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平成13年2月5日 (2001. 2. 5)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-71776 (P2001-71776)		
(32) 優先日	平成13年3月14日 (2001. 3. 14)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

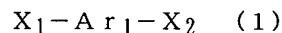
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、その製造方法および高分子発光素子

(57) 【要約】

【課題】脱離基を2個有するアリーレン系の単量体を、ゼロ化のニッケル錯体の存在下に重合させて、高分子量のポリアリーレン系の高分子化合物を製造する方法、その方法により製造された高分子化合物、および該高分子化合物を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高分子LEDを提供する。

【解決手段】 一般式 (1)



〔Ar₁は、アリーレン基等を示す。X₁およびX₂は脱離基を示す。〕で示される1種類以上の単量体を、芳香族炭化水素系溶媒および／またはエーテル系溶媒を含む溶媒中、上記単量体1モルに対して、1.8モル以上のゼロ価のニッケル錯体の存在下に重合させる

一般式 (2)

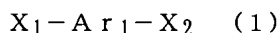


〔ここで、Ar₁は、前記と同じである。〕で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

(2)

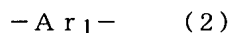
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)



〔ここで、 Ar_1 は、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 X_1 および X_2 は脱離基を示し、これらは、同一でも異なってもよい。〕で示される1種類以上の単量体を、芳香族炭化水素系溶媒および／またはエーテル系溶媒を含む溶媒中、上記単量体1モルに対して、1.8モル以上のゼロ価のニッケル錯体の存在下に重合させることを特徴とする

一般式(2)



〔ここで、 Ar_1 は、前記と同じである。〕で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【請求項2】ゼロ価のニッケル錯体を、上記単量体1モルに対して、2.1モル以上用いることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項3】式(1)の X_1 および X_2 が、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項4】芳香族炭化水素系溶媒がトルエンで、ゼロ価のニッケル錯体がビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項5】エーテル系溶媒がテトラヒドロフランで、ゼロ価のニッケル錯体がビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項6】式(1)で示される単量体を、単量体、溶媒およびゼロ価のニッケル錯体の全重量に対し、0.05重量%以上40重量%以下使用することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の製造方法で製造されたことを特徴とする高分子化合物。

【請求項8】陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子であって、該発光層が請求項7記載の高分子化合物を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項9】請求項8記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項10】請求項8記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項11】請求項8記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項12】請求項8記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子化合物の製造方法、その方法により製造された高分子化合物、およびそれを用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDとすることがある。）に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子化合物を用いた電子材料は、電子素子用として種々用いられている。中でも、ポリフルオレン、ポリパラフェニレン等のポリアリーレン系の高分子化合物は、例えば、高分子量の発光材料（高分子蛍光体）として塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されている。

【0003】ポリアリーレン系の高分子化合物の製造方法としては、



（ X は、ハロゲン原子を表し、 Ar はアリーレン基を示す。）で示される、脱離基としてハロゲン原子を有する単量体であるジハロゲン化アリーレンを、溶媒中で、ゼロ価のニッケル錯体の存在下、重合させる方法が知られている。重合に用いる溶媒としては、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、トルエン等が知られ、ゼロ価のニッケル錯体は単量体に対して、通常1～1.2当量程度の量が用いられることが知られている。例えば、単量体である9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレンを、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、ゼロ価のニッケル錯体であるビスシクロオクタジエンニッケル〔Ni(COD)₂〕存在下、重合することにより、ポリアリーレン系の高分子化合物であるポリジオクチルフルオレン（重量平均分子量：54000）が得られることが開示されている〔月刊ディスプレイ、p26（2000年）〕。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来の方法で製造されるポリアリーレン系の高分子化合物の分子量は、未だ十分に高いものでなく、さらに高分子量のものが製造できる方法が求められていた。本発明の目的は、ジハロゲン化アリーレンなどの、脱離基を2個有するアリーレン系の単量体を、ゼロ化のニッケル錯体の存在下に重合させて、高分子量のポリアリーレン系の高分子化合物を製造する方法、その方法により製造された高分子化合物、および該高分子化合物を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高分子LEDを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、下記一般式(1)で示される単量体を、特定の溶媒中、特定量のゼロ価のニッケル錯体の存在下に重合させることで、高分子量のポリアリーレン系の高分子化合物を得ることができ、該高

(3)

3

分子化合物を用いることにより、低電圧、高効率で駆動できる高分子LEDが得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】すなわち本発明は、〔1〕 一般式 (1)
 $X_1-Ar_1-X_2$ (1)

〔ここで、 Ar_1 は、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 X_1 および X_2 は脱離基を示し、これらは、同一でも異なっていてよい。〕で示される1種類以上の単量体を、芳香族炭化水素系溶媒および／またはエーテル系溶媒を含む溶媒中、上記単量体1モルに対して、1.8モル以上のゼロ価のニッケル錯体の存在下に重合させる一般式 (2)

$-Ar_1-$ (2)

〔ここで、 Ar_1 は、前記と同じである。〕で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法に係るものである。また、本発明は、〔2〕上記〔1〕記載の製造方法で製造された高分子化合物に係るものであるまた、本発明は、〔3〕陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子であって、該発光層が上記〔2〕記載の高分子化合物を含む高分子発光素子に係るものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法において使用する溶媒は、芳香族炭化水素系溶媒および／またはエーテル系溶媒を含むものであり、価格の点で、芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。ここに芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ブチルベンゼン、ナフタリン、テトラリン等が挙げられ、高分子量の重合体を得るには、重合体が十分に溶解していることが好ましいので、高分子化合物に対する良溶媒であるトルエン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼンが好ましく、トルエンが特に好ましい。

【0008】また、エーテル系溶媒としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等が挙げられる。高分子量の重合体を得るには、重合体が十分に溶解していることが好ましいので、高分子化合物に対する良溶媒である、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどが好ましく、テトラヒドロフランが特に好ましい。

【0009】また、溶媒としては、重合反応を阻害しないものであれば、芳香族炭化水素系溶媒および／またはエーテル系溶媒と芳香族炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒以外の溶媒との混合溶媒を用いてもよい。芳香族炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒以外の溶媒としては、例えば、エステル系溶媒やアミド系溶媒が挙げられ

4

る。この場合、通常、芳香族炭化水素系溶媒および／またはエーテル系溶媒と、芳香族炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒以外の溶媒との重量比は通常99:1~10:90の範囲であり、好ましくは、99:1~80:20、更に好ましくは、99:1~90:10の範囲である。実質的に芳香族炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒以外の溶媒を含有しないことが特に好ましい。

【0010】本発明の製造方法で用いるゼロ価のニッケル錯体としては、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケルなどが例示され、中でも、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)が、好ましい。

【0011】ゼロ価のニッケル錯体の使用量は、上記式(1)で表される単量体1モルに対して1.8モル以上、好ましくは、2.1モル以上、更に好ましくは2.3モル以上である。使用量が過小だと、分子量が低くなる傾向にある。上限は限定的ではないが、量が多すぎると後処理が困難になる傾向にあるため、5.0モル以下であることが好ましい。

【0012】また、中性配位子を添加することが、収率向上、高分子量化の観点から好ましい。ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、含窒素配位子が好ましく、2,2'-ビピリジルが特に好ましい。

【0013】中性配位子を使用する場合には、その使用量としては、通常、ゼロ価のニッケル錯体1モルに対して、0.5~10モル程度であり、経済性の観点から0.9モル~1.1モルが好ましい。

【0014】中でも、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を含む系に中性配位子として2,2'-ビピリジルを加えた系が特に好ましい。

【0015】本発明の製造方法で用いられる上記式

(1)で示される単量体において、 X_1 および X_2 で表される脱離基としては、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましい。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられ、塩素原子、臭素原子が好ましく、臭素原子が特に好ましい。アルキルスルホニルオキシ基は、フッ素原子で置換されていてもよく、トリフルオロメチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基が挙げられる。アリールスルホニルオキシ基は、アルキル基で置換されていてもよく、フェニルスルホニルオキシ

(4)

5

基、トリルスルホニルオキシ基が挙げられる。中でも反応性の観点からトリフルオロメチルスルホニルオキシ基が好ましい。X₁およびX₂は同一でも異なってもよいが、単量体の製造の容易さの点で同一であることが好ましい。

【0016】上記式(1)で示される単量体において、Ar₁は、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基、アリーレン基または2価の複素環基を示す。Ar₁の炭素数は、通常60個以下であり、40未満であることが好ましい。炭素数が多すぎると、高分子化合物の高分子量化が充分でない傾向にある。なおAr₁の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

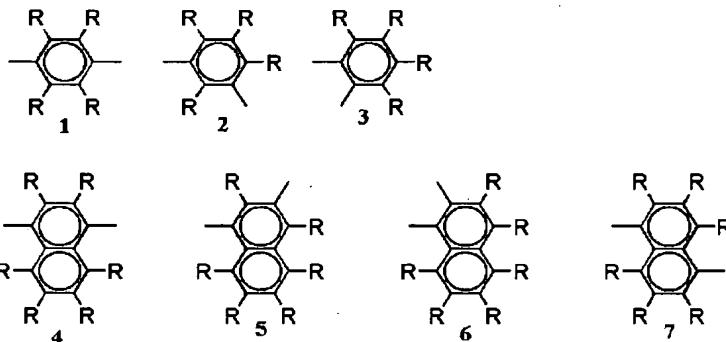
【0017】Ar₁としては、従来からEL発光性材料として利用されてきたすべての材料に含まれるアリーレン基または2価の複素環基、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基であればよく、これらの材料は例えば、W099/12989 W000/55927 W001/49769A1 W001/49768A2、W098/06773 US5,777,070 W099/54385 W000/46321 US6,169,163B1に開示されているがこれらに限定されるものではない。該Ar₁は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミ*

6

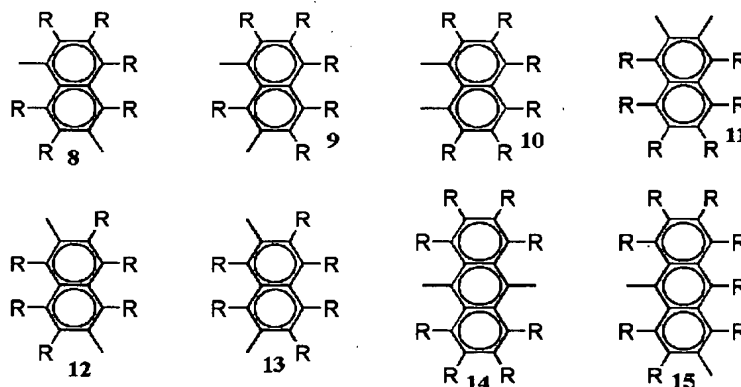
*ノ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、シアノ基等の置換基を1つ以上有していてもよい。

【0018】本発明において、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、通常炭素数は6~60程度であり、好ましくは6~20である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。アリーレン基としては、フェニレン基(例えば、下図の式1~3)、ナフタレンジイル基(下図の式4~13)、アントラセニレン基(下図の式14~19)、ピフェニレン基(下図の式20~25)、フルオレンジイル基(下図の式36~38)、トリフェニレン基(下図の式26~28)、スチルベンジイル(下図の式A~D)、ジスチルベンジイル(下図の式E、F)、縮合環化合物基(下図の式29~38)などが例示される。中でもフェニレン基、ピフェニレン基、フルオレンジイル基、スチルベンジイル基が好ましい。

【0019】

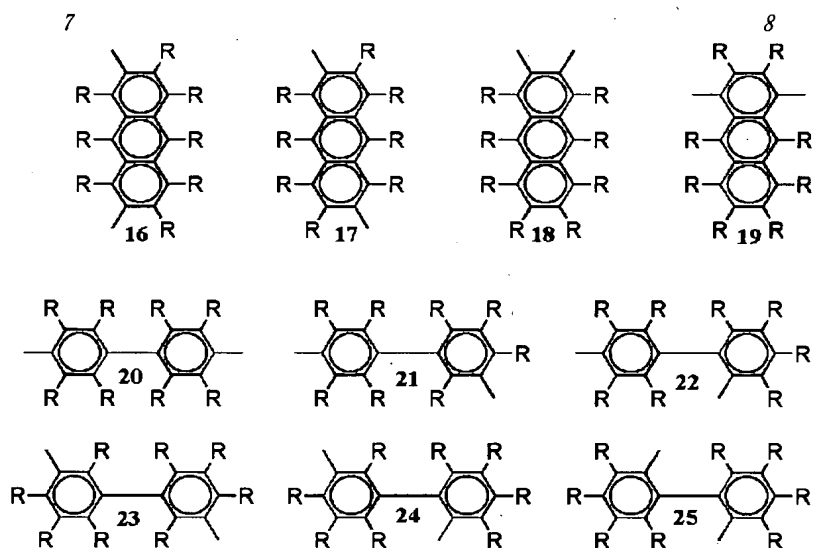


【0020】

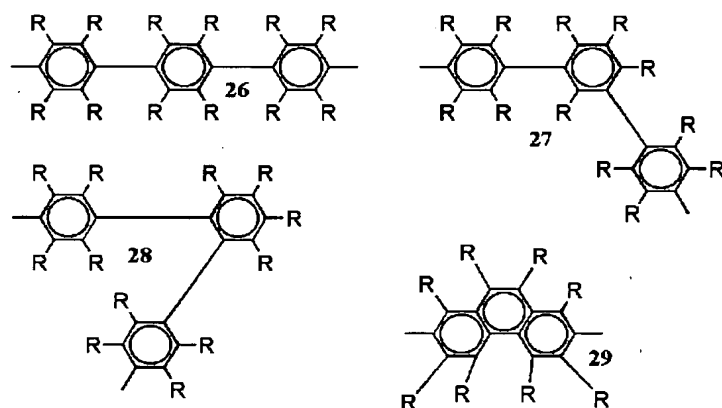


【0021】

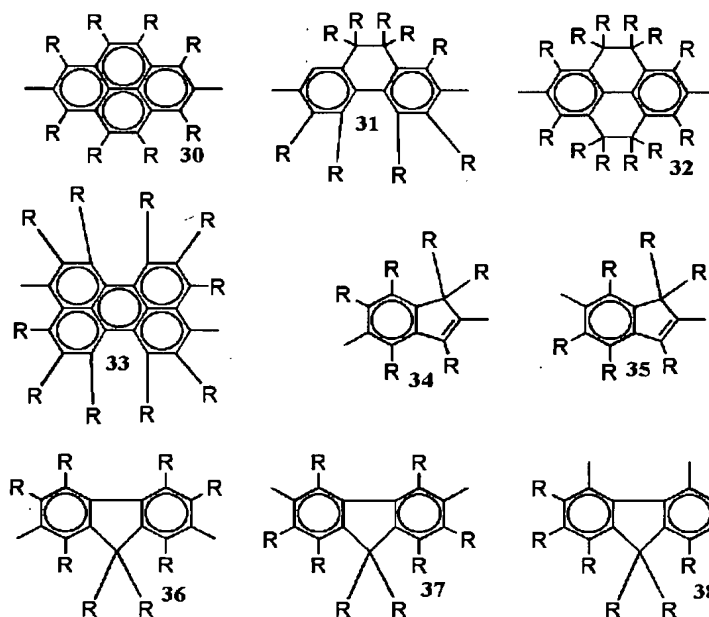
(5)



【0022】

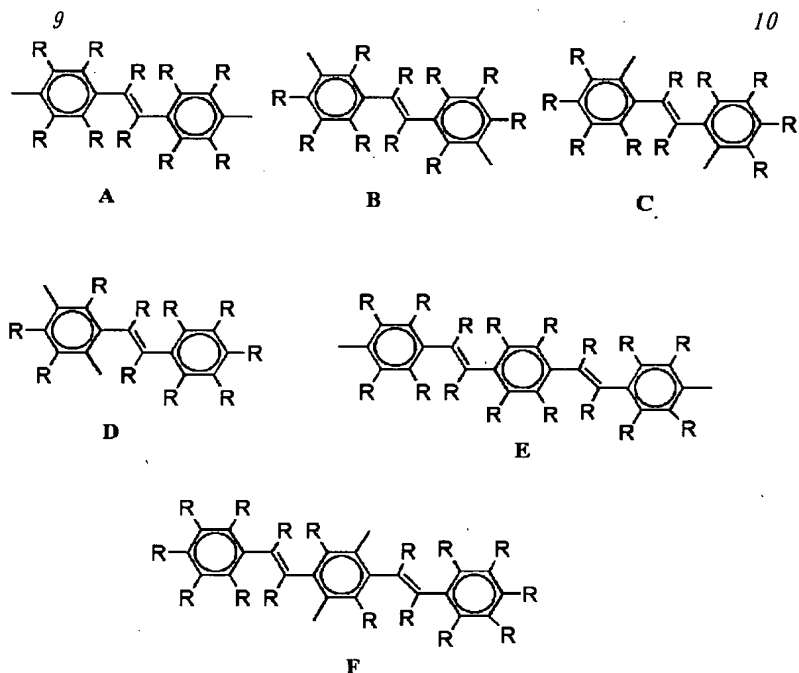


【0023】



【0024】

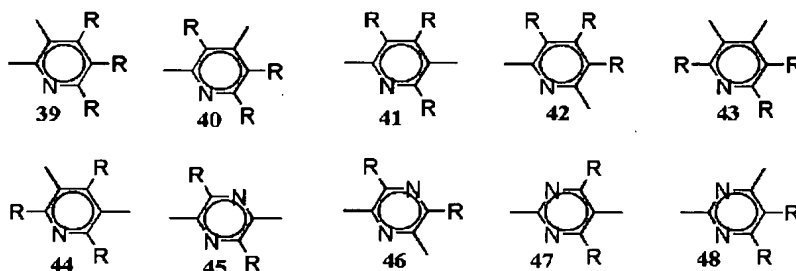
(6)



【0025】本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常3～60程度である。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビビリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式7*

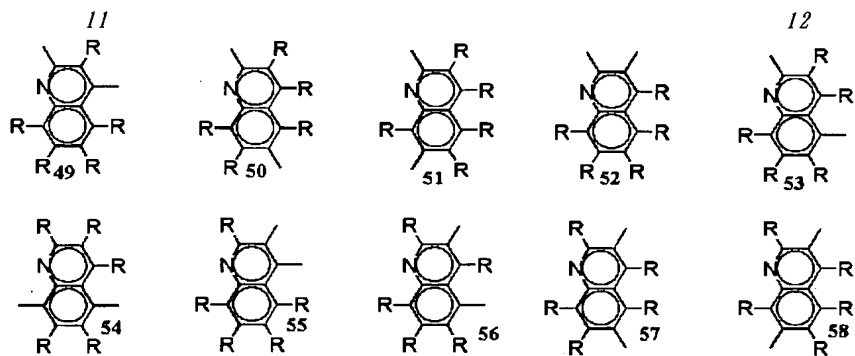
*9～93）。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含み5員環複素環基：（下図の式94～98）が挙げられる。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含み5員環縮合複素基：（下図の式99～108）が挙げられる。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含み5員環複素環基でそのヘテロ原子のα位で結合し2両体やオリゴマーになっている基：（下図の式109～113）が挙げられる。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含み5員環複素環基でそのヘテロ原子のα位でフェニル基に結合している基：（下図の式113～119）が挙げられる。ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、セレンなどを含み5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：（下図の式120～125）が挙げられる。

【0026】

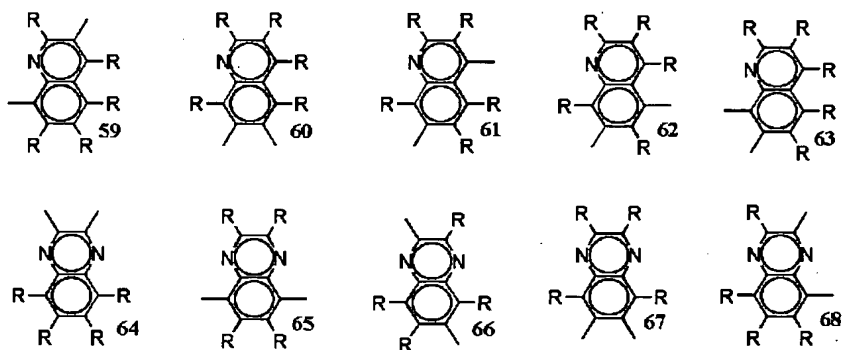


【0027】

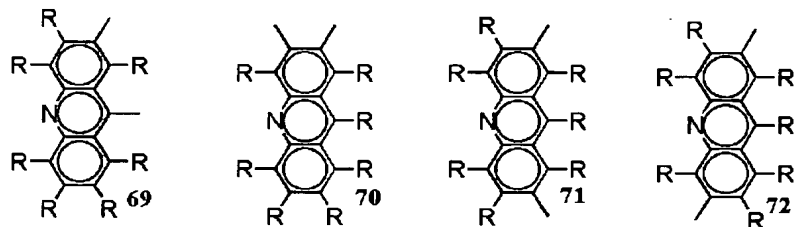
(7)



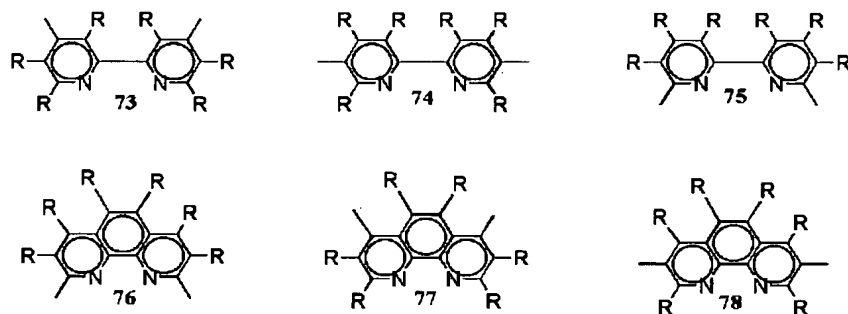
【0028】



【0029】

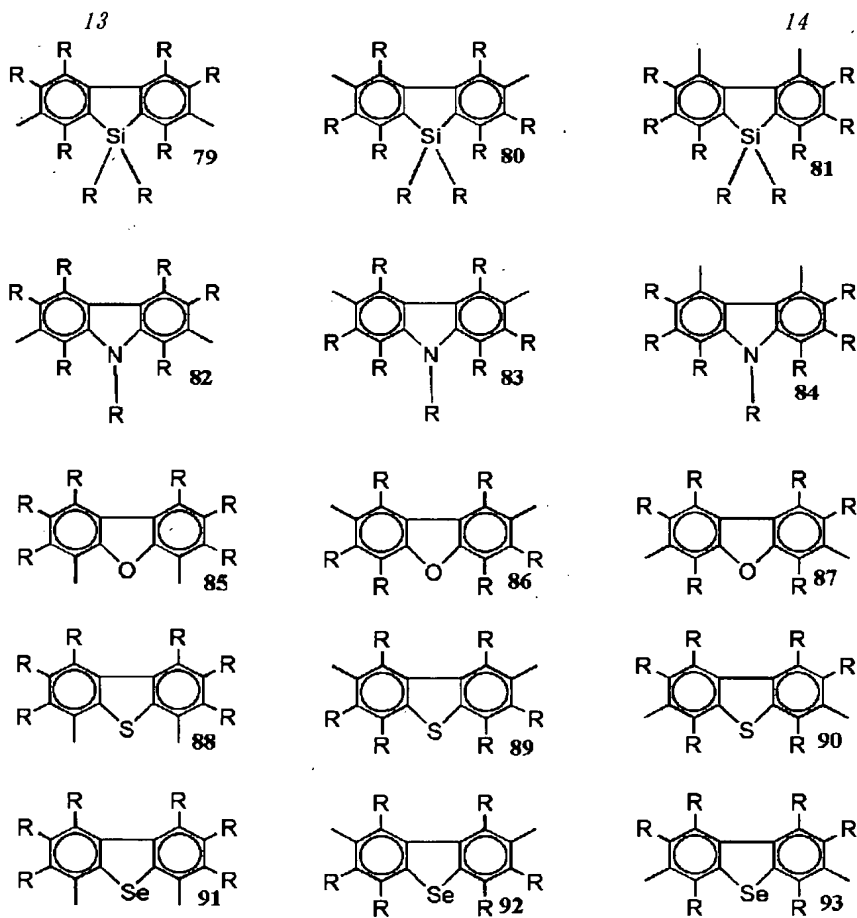


【0030】



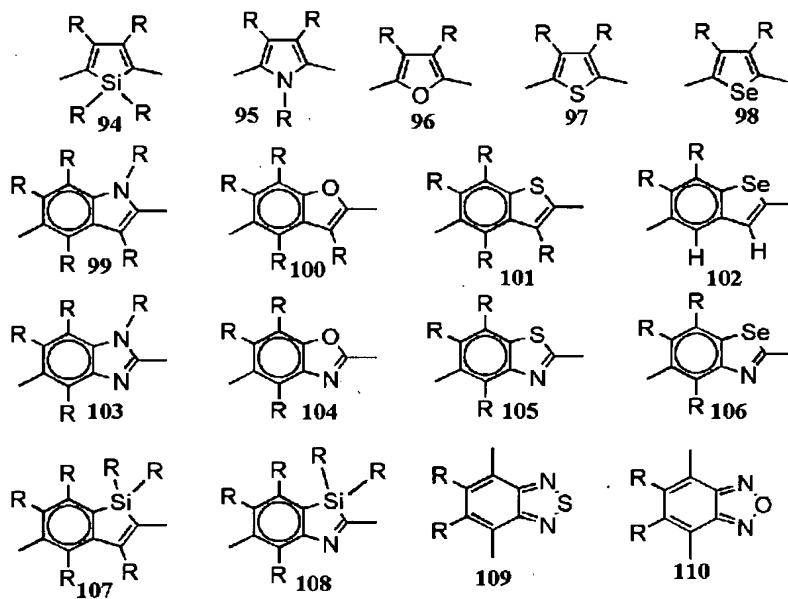
【0031】

(8)



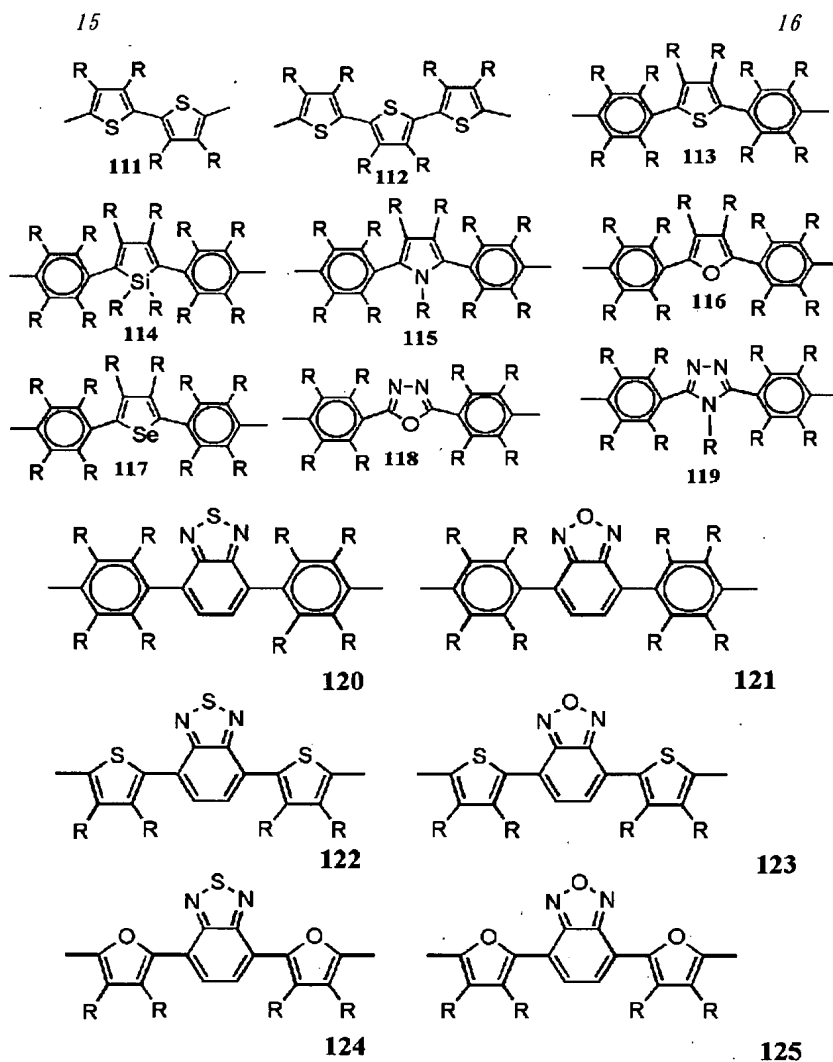
[0032]

[0033]



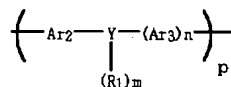
[0034]

(9)



【0035】 Ar_1 の中で、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基について説明する。ヘテロ原子としては例えば酸素原子、硫黄原子等の2価のヘテロ原子、窒素原子、ホウ素原子等の3価のヘテロ原子が挙げられる。これらは2個以上含まれていてもよい。

【0036】該2価の基としては、例えば、下記一般式(a)で示される基が挙げられる。



(a)

【0037】式中、 Ar_2 および Ar_3 はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を示す。Yは、2価または3価のヘテロ原子を示す。R₁はアリーール基または1価の複素環基を示す。Yが2価のヘテロ原子の場合はm=0であり、Yが3価のヘテロ原子の場合m=1である。pは1または2である。pが2の場合、2つある Ar_2 は同一でも異なってもよく、2つある Ar_3 は同一でも異なってもよく、2つあるYは同一でも異なっ

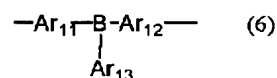
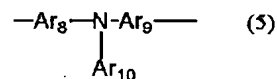
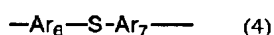
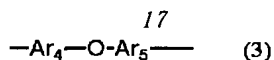
ていてもよく、2つあるmは同一でも異なってもよい。

【0038】上記2価の基としては、pが1で、nが1で、Yが2価のヘテロ原子であるものとしては、例えば、下式(3)または(4)で示される基が挙げられる。具体的には、下図の(式126と式127)が挙げられる。また上記2価の基としては、pが1で、nが1で、Yが3価のヘテロ原子であるものとしては、例えば、下式(5)または(6)で示される基が挙げられる。具体的には、下図の(式128、式130、式132、式135)が挙げられる。

40

50

(10)

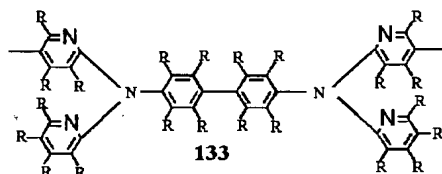
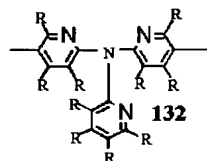
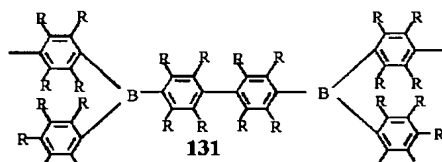
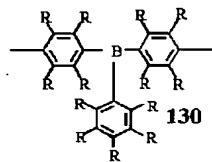
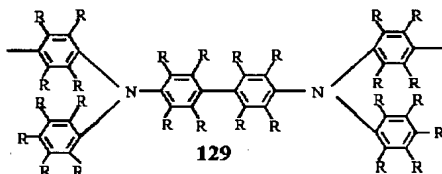
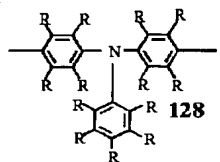
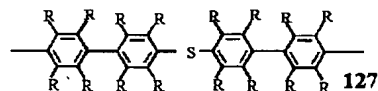
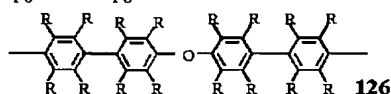


(式中、 $\text{Ar}_4 \sim \text{Ar}_9$ 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} はアリーレン基または2価の複素環基を示す。 Ar_{10} 、 Ar_{13} はアリ*

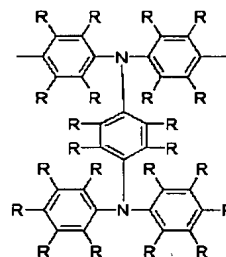
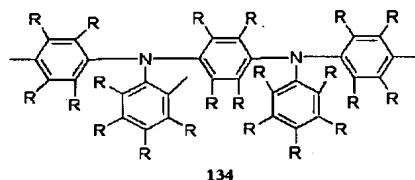
*ール基または1価の複素環基を示す。)

【0039】上記2価の基としては、 p が2で、 n が1で、 Y が3価のヘテロ原子であるものとしては、下図の(式129、式131、式133)が挙げられる。また、 p が2で、 n が0で、 Y が3価のヘテロ原子であるものとしては、下図の(式134)が挙げられる。

【0040】上記2価の基のなかでは、フェニレン基またはピリジン-ジイル基を含む基が好ましい。また、上記の2価の基の中で、 Y が窒素原子である2価の基が好ましく、下記式128、129、134、135で示される2価の基がより好ましい。



【0041】



【0042】上記式において、 R は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシ

リル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。上記の例において、1つの構造式中に複数の R を有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよい。溶媒への溶解性を高めるために

(11)

19

は、水素原子以外を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0043】アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0044】アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0045】アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0046】アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、*i*-プロピルシリル基、ブチルシリル基、*i*-ブチルシリル基、*t*-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、*i*-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチ

20

ルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

【0047】アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1~40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0048】アリール基は、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、その炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0049】アリールオキシ基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。アリールシリル基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルシリル基、1-ナフチルシリル基、2-ナフチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルシリル基が好ましい。

【0050】アリールアルキル基は、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ ア

(12)

21

ルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0051】アリアルアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0052】アリアルアルキルシリル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基が好ましい。

【0053】アリアルアルケニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0054】アリアルアルキニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0055】アリアルアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

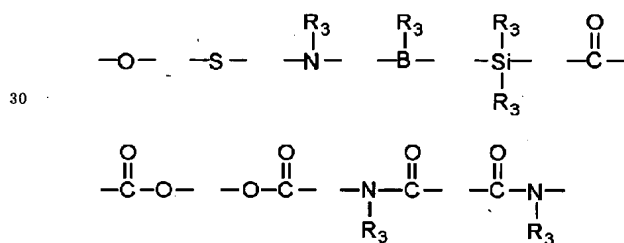
22

ル)アミノ基が好ましい。

【0056】1価の複素環基は、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、その炭素数は通常3～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0057】さらに、上記の置換基の例のうち、アリアル基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。また、上記の置換基の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるためには、Ar1の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。また、複数のRが連結して環を形成していてもよい。さらに、Rがアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。ヘテロ原子を含む基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

【0058】



ここで、 R_3 としては、例えば、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリアル基、炭素数3～60の1価の複素環基が挙げられる。

【0059】前記式(1)で示される単量体の量としては、通常、重合反応が進行すれば、特に限定されないが、あまりにも低濃度では、生成した高分子化合物を回収することが困難になることがあり、また、あまりにも高濃度では、攪拌が困難になることがあることから、単量体、溶媒およびゼロ価のニッケル錯体の全重量に対し0.05重量%以上40重量%以下、好ましくは、0.05重量%以上40重量%以下、より好ましくは、0.1重量%以上25重量%以下使用する。

【0060】本発明の高分子化合物の製造方法の反応操作等は、例えば、特開2000-44544号公報に記載の方法に準じて行うことができる。本発明では、重合反応は、通常アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下行

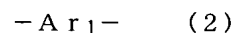
(13)

23

われる。重合時間は、通常 0.5～100 時間程度であるが、製造コストの点から、10 時間以内が好ましく、更に好ましくは、5 時間以内である。重合温度は、通常 0～200℃程度であるが、高収率、低加熱費の点から、20～100℃が好ましい。

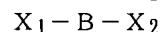
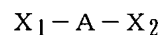
【0061】本発明の製造方法においては、反応終了後、重合体を、必要に応じ、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィーなどの慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作に供してもよい。本発明の高分子化合物を高分子 LED の発光材料（高分子蛍光体）として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、本発明の製造方法においては、上記分離操作、精製操作を十分行い、未反応モノマー、副生成物、触媒残渣などを十分除いておくことが好ましい。乾燥の際には、残存する溶媒が十分に除去される条件であればよい。高分子化合物の変質を防止するために、不活性な雰囲気中で遮光して乾燥することが好ましい。また、高分子化合物が熱的に変質しない温度で乾燥することが好ましい。

【0062】本発明の製造方法で得られる高分子化合物は原料の単量体由来する、下式 (2) で示される繰り返し単位を 1 種類以上含む。



【0063】一般式 (1) で示される単量体を 1 種類使用した場合には、ホモ重合体が形成され、2 種類以上使用した場合は、共重合体が形成される。

【0064】例えば、上記式 (1) で示される互いに異なる 2 種類の単量体を、



で表した場合、これらを本発明の製造方法を用いて重合して得られる上記式 (2) で示される共重合体としては、通常、 $-A-B-$ 、 $-B-A-$ 、 $-A-A-$ 、 $-B-B-$ で表される部分構造が存在する共重合体が得られる。これらのなかで、共重合体中に $-A-A-$ と $-B-B-$ で示される部分構造が両方とも存在する高分子化合物が、好ましい。 $-A-A-$ と $-B-B-$ で示される部分構造が存在することは、例えば NMR 法により確認することができる。

【0065】また、本発明の方法で製造された高分子化合物のなかでは、単量体として、 Ar_1 が、アリーレン基および 2 価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる 2 価の基であり、ヘテロ原子が窒素原子である単量体を用いて製造されたものが、高分子化合物の正孔輸送性を高める点で好ましい。

【0066】本発明の製造方法で得られる高分子化合物は、通常固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常 $10^3 \sim 10^8$ であり、 $10^4 \sim 10^7$ であることが好ましく、 $6 \times 10^4 \sim 10^7$ であることがさらに好ましい。また、ポリスチレン換算の数平均

24

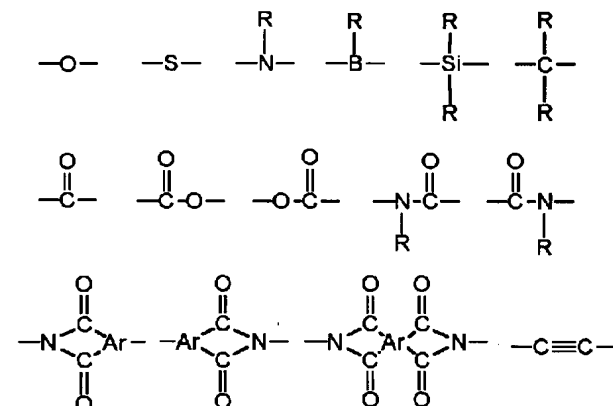
分子量は通常 $10^2 \sim 10^7$ であり、 $10^3 \sim 10^6$ であることが好ましく、 $6 \times 10^3 \sim 10^6$ であることがさらに好ましい。該高分子化合物の繰り返し単位の合計数は、繰り返し単位やその割合、重合後の処理方法によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し単位の合計数が、好ましくは $20 \sim 10000$ 、さらに好ましくは $30 \sim 10000$ 、特に好ましくは $50 \sim 10000$ である。

【0067】また、高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるため、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、また、例えば、ビニレン基を介してアリーレン基または複素環基と結合している構造であってもよい。具体的には、特開平 9-45478 号公報の化 10 に記載の置換基等が例示される。

【0068】本発明の製造方法で得られる高分子化合物は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式

(2) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。上記式 (2) で示される繰り返し単位の合計は通常該高分子化合物が有する全繰り返し単位の 10 モル%以上 100 モル%以下であり、30 モル%以上 100 モル%以下であることが好ましく、50 モル%以上 100 モル%以下であることがより好ましい。なお、該高分子化合物は、また、式 (2) で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、ビニレンや非共役部分で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらのビニレンや非共役部分が含まれていてもよい。上記非共役部分を含む結合構造としては、以下に示すもの、以下に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち 2 つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、R は前記のものと同一置換基から選ばれる基であり、 Ar は炭素数 6～60 個の炭化水素基を示す。

【0069】



また、該高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム

(14)

25

共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子化合物を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。該高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、*n*-ブチルベンゼン、ジオキサンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0070】また、本発明の製造方法で製造された高分子化合物のなかで、蛍光を有するものは、高分子LEDの発光材料（高分子蛍光体）として用いることができる。この場合、薄膜からの発光を利用するので該高分子化合物は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。

【0071】本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層が本発明の製造方法で得られた高分子化合物を含むことを特徴とする。また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。）

【0072】ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0073】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0074】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層または膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、および各層の厚さについて

26

は、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0075】本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0076】電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0077】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^3\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^2\text{S}/\text{cm}$ 以下がより好ましく、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^1\text{S}/\text{cm}$ 以下がさらに好ましい。通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^3\text{S}/\text{cm}$ 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーブする。

【0078】ドーブするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。電荷注入層の膜厚としては、例えば1nm～100nmであり、2nm～50nmが好ましい。

(15)

27

【0079】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0080】膜厚2nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0081】具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

q) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／陰極

r) 陽極／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

s) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

t) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極

u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

v) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

w) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極

x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

y) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

z) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

a b) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

【0082】高分子LED作成の際に、本発明の製造方法で得られた、これらの有機溶媒可溶性の高分子化合物を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、

28

ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0083】発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0084】本発明の高分子LEDにおいては、発光層に本発明の製造方法で得られた高分子化合物を高分子蛍光体として用いる場合、該高分子蛍光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、上記高分子蛍光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子蛍光体を含む発光層と積層されていてもよい。該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0085】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0086】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0087】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料

(16)

29

が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0088】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0089】ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第89巻、1359頁 (1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0090】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0091】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0092】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0093】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0094】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0095】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、

30

素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0096】本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0097】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0098】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0099】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0100】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0101】溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロー

(17)

31

ルコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0102】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0103】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0104】本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0105】本発明の素子が有する陽極および陰極からなる電極は、通常少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸

32

化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよい。

【0106】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

【0107】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0108】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0109】また、本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装

(18)

33

置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0110】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、重量平均分子量、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の平均分子量を求めた。

【0111】実施例1

＜高分子化合物1の合成＞9，9-ジオクチル-2，7-ジプロモフルオレン0.82g(1.5ミリモル)と2，2'-ビピリジル0.55g(3.5ミリモル)とを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒)40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1，5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.96g(3.5ミリモル)を加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈

34

殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.35gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 5.4×10^5 であり、数平均分子量は、 1.7×10^5 であった。

【0112】実施例2

＜高分子化合物2の合成＞実施例1において、9，9-ジオクチル-2，7-ジプロモフルオレン0.89g(1.7ミリモル)を用いたほかは、同様な方法で反応して重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.1×10^5 であり、数平均分子量は、 4.2×10^4 であった。

【0113】実施例3

＜高分子化合物3の合成＞実施例1において、9，9-ジオクチル-2，7-ジプロモフルオレン1.05g(1.9ミリモル)を用いたほかは、同様な方法で反応して重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 8.4×10^4 であり、数平均分子量は、 3.1×10^4 であった。

【0114】実施例4

＜高分子化合物4の合成＞実施例1において、テトラヒドロフラン(脱水溶媒)を20mlを用いたほかは、同様な方法で反応して重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 3.9×10^5 であり、数平均分子量は、 1.5×10^5 であった。

【0115】比較例1

＜高分子化合物5の合成＞実施例1において、9，9-ジオクチル-2，7-ジプロモフルオレン1.2g(2.2ミリモル)を用いたほかは、同様な方法で反応して重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 5.4×10^4 であり、数平均分子量は、 2.0×10^4 であった。

【0116】比較例2

＜高分子化合物6の合成＞実施例1において、9，9-ジオクチル-2，7-ジプロモフルオレン1.6g(3.0ミリモル)、テトラヒドロフラン60mlを用いたほかは、同様な方法で反応して重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.1×10^4 であり、数平均分子量は、 7.7×10^3 であった。

【0117】比較例3

＜高分子化合物7の合成＞実施例4において、テトラヒドロフラン(脱水)の代わりに、N，N-ジメチルホルムアミド(脱水)を用いたほかは、同様な方法で重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.4×10^4 であり、数平均分子量は、 6.8×10^3 であり、実施例1で得た重合体の分子量よりも低かった。

(19)

35

【0118】実施例5

＜高分子化合物8の合成＞実施例1において、テトラヒドロフラン（脱水）の代わりに、1, 4-ジオキサン（脱水）を用いたほかは、同様な方法で重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 3.6×10^5 であり、数平均分子量は、 1.0×10^5 であった。

【0119】比較例4

＜高分子化合物9の合成＞実施例5において、2, 2'-ビピリジルを0.28g（1.8ミリモル）、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.48g（1.8ミリモル）を用いたほかは、同様な方法で反応して重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.4×10^4 で、数平均分子量は、 8.1×10^3 であった。

【0120】実施例6

＜高分子化合物10の合成＞9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレン0.82g（1.5ミリモル）と2, 2'-ビピリジル0.55g（3.5ミリモル）とを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したトルエン（脱水溶媒）40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.96g（3.5ミリモル）加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間*

36

* 反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール150ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、この混合溶液を静置したところ、二層に分離した。上層を回収し、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.14gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 3.6×10^5 であり、数平均分子量は、 1.0×10^5 であった。

【0121】実施例7

＜高分子化合物11の合成＞実施例6において、9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレン0.89g（1.7ミリモル）を用いたほかは、同様な方法で反応して重合体を得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.9×10^5 であり、数平均分子量は、 7.0×10^4 であった。

【0122】実施例1～7、比較例1～4の結果を表1にまとめて示す。

【表1】：9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレンの重合結果

	溶媒	Ni(COD) ₂ /単量体 (mol/mol)	重量平均分子量 (ポリスチレン換算)
実施例1	テトラヒドロフラン	2.3	5.4×10^5
実施例2	テトラヒドロフラン	2.1	1.1×10^5
実施例3	テトラヒドロフラン	1.8	8.4×10^4
実施例4	テトラヒドロフラン	2.3	3.9×10^5
比較例1	テトラヒドロフラン	1.6	5.4×10^4
比較例2	テトラヒドロフラン	1.2	1.1×10^4
比較例3	N,N'-ジメチルアミン	2.3	1.4×10^4
実施例5	ジオキサン	2.3	3.6×10^5
比較例4	ジオキサン	1.2	1.4×10^4
実施例6	トルエン	2.3	3.6×10^5
実施例7	トルエン	2.1	2.9×10^5

Ni(COD)₂：ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）単量体：9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレン

【0123】実施例8

＜蛍光特性＞高分子化合物1の0.4wt%クロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして、高分子化合物1の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとを、それぞれ紫外可視吸収分光光度計（日立製作所UV3500）および蛍光分光光度計（日立製作所850）を用いて測定した。蛍光強度の算出には、350nmで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、350nmでの吸光度で割ることにより蛍光強度の相対値を求めた。高分子化合物1の蛍光ピーク波

長は、428nmで、蛍光強度の相対値は4.0であった。同じようにして得られた高分子化合物7の蛍光強度の相対値は1.2であった。

40 【0124】実施例9

＜素子の作成および評価＞スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ（エチレンジオキシシチオフェン）/ポリスチレンスルホン酸の溶液（バイエル社、Baytron）を用いてスピンコートにより50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で120℃で5分間乾燥した。次に、高分子化合物1の0.4wt%クロロホルム溶液を用いてスピンコートにより100nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極バッファ層として、フッ化リチウムを0.4nm、陰極として、カルシ

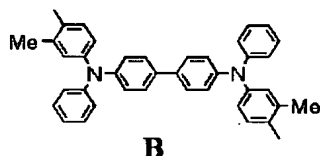
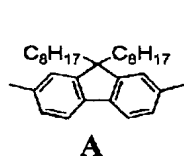
(20)

37

ウムを25nm、次いでアルミニウムを40nm蒸着して、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6}$ Torrであった。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子化合物1からのEL発光が得られた。

【0125】実施例10

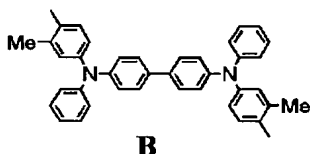
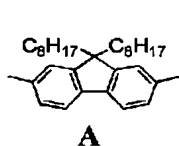
＜高分子化合物12の合成＞9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン0.411gとN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチル-4-ブロムフェニル)ベンジジン0.506gと2,2'-ビピリジル0.55gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水)35mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.*



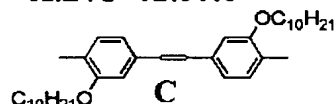
A:B=1:1

【0126】実施例11

＜高分子化合物13の合成＞9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン0.51gとN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチル-4-ブロムフェニル)ベンジジン0.304gと3,3'-ジ(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-4,4'-ジプロモスチレン0.078gと2,2'-ビピリジル0.55gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水)40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.96g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応し※



A:B:C=62:30:8



【0127】実施例12

＜高分子化合物14の合成＞9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン0.411gと1,4-ジプロモ-2,5-ジ(3,7-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン0.411gと2,2'-ビピリジル0.55gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水)35mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.96g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応した。

38

* 9.6g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.2gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 7.8×10^5 であり、数平均分子量は、 4.1×10^4 であった。仕込み単量体から予想される高分子化合物12の構造および繰り返し単位のモル比は以下のとおりである。

※た。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/エタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.31gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.9×10^5 であり、数平均分子量は、 3.5×10^4 であった。仕込み単量体から予想される高分子化合物13の構造および繰り返し単位のモル比は以下のとおりである。

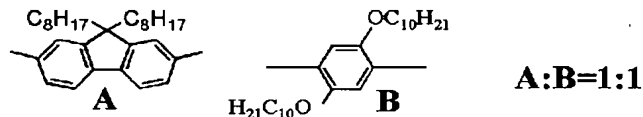
なお、反応は、アルゴンガス雰囲気で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.2gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.1×10^5 であり、数平均分子量は、 5.8×10^4 であった。仕込み単量体から

(21)

39

40

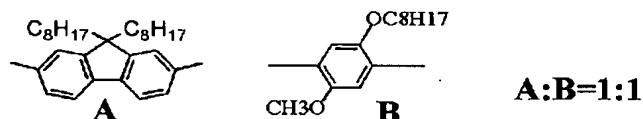
予想される高分子化合物14の構造および繰り返し単位の* * モル比は以下のとおりである。



【0128】実施例13

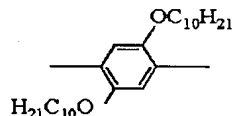
＜高分子化合物15の合成＞9, 9-ジオクチル-2, 7-ジブromofluorene 0.411gと1, 4-ジブrom-2-methoxy-5-octyloxybenzene 0.30gと2, 2'-bipyridyl 0.55gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水）40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.96g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で12時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液※

※を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.1gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.4×10^5 であり、数平均分子量は、 4.4×10^4 であった。仕込み単量体から予想される高分子化合物15の構造および繰り返し単位のモル比は以下のとおりである。



【0129】実施例14

＜高分子化合物16の合成＞1, 4-ジブrom-2, 5-ジ（3, 7-ジメチルオクチルオキシ）ベンゼン 0.822gと2, 2'-bipyridyl 0.55gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水）35mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.96g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.12gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 7.8×10^4 であり、数平均分子量は、 2.8×10^4 であった仕込み単量体から予想される繰り返し単位は以下のとおりである。



【0130】実施例15

＜高分子化合物17の合成＞9, 9-ジオクチル-2,

7-ジブromofluorene 0.59gとN-フェニル-2, 7-ジブromカルバゾール 0.506gと2, 2'-bipyridyl 0.185gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水）35mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.97g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.05gを得た。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 8.4×10^4 であり、数平均分子量は、 3.0×10^4 であった。

【0131】実施例16

＜高分子化合物18～28の合成＞実施例15において、表2、3に示した単量体およびNi(COD)₂の当量を用いた他は、同様な方法で反応して、高分子化合物18～28を得た。得られた高分子化合物の重量平均分子量を表2、3に示した。

【0132】

【表2】

(22)

高分子化合物	単量体 1	単量体 2	単量体 3	モル比*1	溶媒	Ni(COD) ₂ /単量体 (mol/mol)	重量平均分子量
17				7:3:0	THF	2.3	84,000
18				8:1:1	THF	2.5	164,000
19				7:3:0	THF	2.5	301,000
20				9:1:0	THF	4.1	420,000
21				7:3:0	THF	2.5	120,000
22				35:35:30	THF	3.1	69,000

*1: 単量体のモル比, 単量体 1: 単量体 2: 単量体 3

【表 3】

(23)

43

44

高分子化合物	単量体 1	単量体 2	単量体 3	モル比*1	溶媒	Ni(COD) ₂ /単量体 (mol/mol)	重量平均分子量
23				3:1:0	THF	2.4	121,800
24				1:1:0	THF	2.4	360,000
25				1:0:0	THF	2.4	410,000
26				7:3:0	THF	2.5	455,000
27				7:3:0	THF	3.0	440,000
28				7:3:0	THF	2.4	150,000

*1: 単量体のモル比, 単量体 1: 単量体 2: 単量体 3

【0133】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られる高分子化合物は、ポリアリーレン系の高分子化合物であって、高分子量であり、高分子LEDやレーザー用色素に好適に用いることができる。また、該製造方法で得られる高

分子化合物を用いた高分子LEDは、低電圧、高発光効率である。したがって、該高分子LEDは、バックライトとしての曲面状や面状光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

(24)

フロントページの続き

(72)発明者 土居 秀二

茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式

会社内

F ターム(参考)

3K007 AB03 AB06 DB03

4J032 BA04 BA09 BA12 BA17 BA18

BA20 BB01 BC03 CA03 CA12

CA32 CA45 CA53 CA54 CB01

CD02 CE03

5F041 AA03 AA24 CA45 CA48 CA57

CA67 CA77 CA83 CA85 CA86

CA88 CA92 CB36 FF04 FF06

FF16